

7T 003729504/5

003729504/5

DIALOG(R)Fil 351:DERWENT UPI
(c)1995 Derwent Inf Ltd. All rts. r s rv.

003729504 UPI Acc No: 03-725701/31

XRAM Acc No: C03-072053

XRPX Acc No: M03-134207

Protectively coating musical instrument strings by plasma
polymerisation of monomer at relatively low pressure

Patent Assignee: (NIHG) NIPPON GAKKI SEIZO KK

Number of Patents: 002

Patent Family:

CC Number	Kind	Date	Week
JP 58106597	A	030624	0331 (Basic)
JP 08057799	B	081114	0849

Priority Data (CC No Date): JP 01205501 (011219)

Abstract (Basic): A protective film of thickness of 0.2-2 microns is formed
on the surface of the metal string by plasma polymerisation in which a
polymerisable monomer (e.g. opt.satd. hydrocarbon such as ethylene,
aromatic cpd. such as styrene, etc., nitrogenous cpd. such as
acrylonitrile, etc., siliceous cpd. such as tetramethyl silane, etc.)
is mixed with inert gas plasma (e.g. Ar, N2, etc.) and then polymerised
at 1-10 power minus 3 Torr.

Method protects the string from corrosion or decolouration without
damaging tone quality and also without polluting the environment.
(6pp)

File Segment: CPI

Derwent Class: A97; M13; P86;

Int Pat Class: C08F-002/52; G10C-003/00; G10D-003/10

Manual Codes (CPI/A-N): A10-B; A10-D; A11-B05C; A12-W08; M13-H05; M14-K

Plasdoc Key Serials: 0229; 0230; 0239; 0304; 0374; 1306; 1307; 1971; 2001;
3209; 2152; 2160; 3212; 2432; 2434; 2438; 2654; 3259; 2723; 2727; 3293;
2855

Polymer Fragment Codes (AM):

101 013 03- 040 041 046 047 05- 055 056 072 074 076 229 344 346 347

38- 39- 431 438 440 444 467 470 477 520 55- 575 590 596 600 656 670 680

7T 009050357/5

009050357/5

NTAIN(R)Fil 351:DERWENT UPI

⑫ 特許公報(B2)

昭63-57799

⑬ Int. Cl.⁴G 10 D 3/10
C 08 F 2/52
G 10 C 3/00

識別記号

庁内整理番号

7541-5D
2102-4J
6789-5D

⑭ 公告 昭和63年(1988)11月14日

発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 楽器用弦の表面処理法

⑯ 特 願 昭56-205501

⑰ 公 開 昭58-106597

⑱ 出 願 昭56(1981)12月19日

⑲ 昭58(1983)6月24日

⑳ 発 明 者 安 田 倫 己 静岡県浜松市中沢町10番1号 日本楽器製造株式会社内

㉑ 出 願 人 ヤマハ株式会社 静岡県浜松市中沢町10番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 佐藤 一雄 外2名

審 査 官 山 本 穂 積

1

㉓ 特許請求の範囲

1 金属弦表面にプラズマ重合法により保護膜を形成することを特徴とする楽器用弦の表面処理法。

2 保護膜を0.01~2 μ mの厚さに形成する上記第1項の方法。

発明の詳細な説明

この発明は、防錆ならびに変色防止のための楽器用弦の表面処理法に関し、特に保護膜としてプラズマ重合体の薄膜を形成することにより発音特性を本質的に損なわずに防錆ならびに変色防止効果を持たせようとするものである。

各種楽器の発音体として用いられる金属製の弦は、種々の理由により錆びあるいは変色が起こりやすい。たとえば、ギターのように発音の際に、直接手で触れるものは、塩分等を含む人体の汗により特に錆びやすい状態にある。またピアノの弦のように直接人体に触れないものであっても、室内の湿度、温度の変化により結露した水分により錆が発生し、あるいは錆びないまでも変色があることがある。しかしながら、このような発錆あるいは変色は、それが販売前であれば弦のみならずこれを含む楽器の商品価値を著しく低下させ、また使用中の場合、変色は気になる程度であるが、発錆は音色の変化ならびに演奏時の断線の原因となる。

上述したような金属弦の錆びあるいは変色を防止するために、従来より、液状合成樹脂の塗布、耐食性金属のメッキ、防錆油類の塗布等により保

2

護膜を形成することが行われている。これら方法は、いずれも、単に発錆あるいは変色の防止という点では、それなりに有効な方法である。

しかしながら、これら方法には、それぞれ次のような難点がある。すなわち、樹脂塗膜を形成する方法では、乾燥時の溶剤の蒸散に起因するなどにより一般に塗膜にピンホールが発生し、塗膜の膜厚が大でないと所望の効果が得られない。しかし、このような塗膜は、一般に弦の振動を減衰する作用を有し、その厚さが厚ければ、それだけ減衰作用も大きく音質を低下させる。また、細くて長い弦に塗膜を形成させる作成は一般に困難であり、簡単なスプレー塗布は不適であり、通常は塗料希釈液に浸漬する方法が採られるが乾燥時の溶剤の損失が大きい。又、作業環境も非常に悪くなる。

一方、メッキ法も、処理が非常に困難であり、皮膜は比較的薄くてもよいが比重が大のため、荷重の増加に伴う音質の低下は同様に起り得る。

また、油類をはけ塗り等により塗布する方法は、効果の持続性が乏しく、巻線に塗布する場合には、これがベタベタして取り扱いにくくなる。特に、ピアノの場合、弦を打つハンマーフェルトに油が浸み込んで、その変質を起し、音色の変化を招きかねない。

また、アルカリ化成法等により弦材料自体を腐食ないし変色しないように改質する方法もあるが、このような材料改質は音質の劣化をまねきやすい。

この発明は、上述の事情に鑑み、音質の本質的な劣化を招くことなく、防錆ならびに変色防止処理を施すための楽器用弦の表面処理法を提供することを目的とする。

本発明者の研究によれば、プラズマ重合法により楽器用弦上に重合体保護膜を形成することが上述の目的の達成のために極めて有効であることが見出された。すなわち、プラズマ重合によれば、細くて長い弦上にも均質な極薄膜を比較的容易に形成することができる。形成された重合体膜は、その密着のメカニズムは必ずしも明確には解明されていないものの、基材金属にモノマーがイオンの付着して重合するものであると推測されるものも含まれるため、基材金属に密着し、緊密で高品質な極薄膜(0.01~2 μ m程度)として形成することができる。このため、必要な防錆ならびに変色防止効果を、実質的な音質の低下を招かない程度の極薄膜で、金属弦に与えることができる。一般に、同一のモノマーから通常用いられる他の重合法により得られる重合体に比べて、架橋度の高い重合体膜が得られ、この点も薄膜による金属弦基材の保護のために有利である。また、通常の塗装による重合体膜の形成とは異なり、作業が密閉容器中で行われるため、作業環境の悪化を招くことがなく、またプラズマ重合時間および電圧を制御する等により膜の性質と膜厚の制御も容易である。

この発明の楽器用弦の表面処理法は、上述の知見に基づくものであり、金属弦表面にプラズマ重合法により保護膜を形成することを特徴とするものである。

以下、この発明を更に詳細に説明する。

この発明で用いる金属弦基材は、それ自体、楽器用の金属弦として用い得るものであり、たとえば、炭素鋼から成る単線もしくは炭素鋼の芯線に銅等の巻線を施してなる二重巻線、あるいはこれらに銀メッキを施したものなども用いることができる。

プラズマ重合装置としては、一般に既知のものをを用いることができ、たとえば、模式的に第1図a、bに示すようなものが用いられる。すなわちベルジヤー1aまたはチューブ1bからなる反応器に減圧装置として、拡散ポンプ2a、2bおよびロータリーポンプ3a、3bを備え、またモノ

マー供給源4a、4bからストップバルブ5a、5bならびにニードルバルブ6a、6bを介してモノマー供給配管7a、7bを挿入する。なお、いずれの装置でもモノマー供給源を2種設けることにより共重合が可能である。反応器1a、1bには更に供給源4c、4dからバルブ5c、5d、6c、6dを通じてN₂、Arなどの不活性気体が導入される。またいずれの装置も、たとえば13.56MHzの高周波励起用電源8aを備え、第1図aの装置では、ベルジヤー内部に対向電極9a、9aが設けられる。また第1図bの装置ではプラズマガス導入部にコイル10を巻き、誘導電界を発生させる。

プラズマ重合による金属弦処理の概容を述べると、まず反応器1a、1b内に金属弦を垂下させる。

次いで反応器1a、1b内を1Torr~10⁻³Torr程度の圧力まで減圧する。この際、系内ならびに弦基材を、N₂、アルゴン等の不活性ガスを用いたプラズマエッチングにより清浄化しておくことが好ましい。

次いで系内に供給源4a又は4bからモノマーを導入し、高周波電源8a、8bから印加される高周波電界によりモノマーを励起し、プラズマ化する。この際第1図bの装置では供給源4dからのAr、N₂等の不活性ガスをプラズマ化し、これとモノマーを混合して間接的にモノマーのプラズマを形成する。このようにして形成されたモノマーのプラズマは弦の表面に接触してここで重合体膜を形成する。更に別の方法としては第1図c、dに示す装置により、長寸法線状材を連続的に処理することも可能である。

尚この際、弦と並列して平板を置き、そこに形成される重合体膜による重量増加を精密に測定して弦上に形成される重合体膜の厚さを制御することもできる。

モノマーとしては、通常のラジカル重合で用いられるようなオレフィン性不飽和化合物に加えてメタン、エタン等の飽和炭化水素ないしは有機化合物、NH₃、SO₂、HCl、CO、CO₂、又はそれらの混合物等の無機化合物、テトラメチルシラン、テトラメチルスズ、テトラメチルゲルマニウム等の有機金属化合物などおよそガス化の可能なものであれば、重合の難易に差はあるもののほと

んどの化合物が用いられる。この発明で用いられるモノマーをより具体的に示せば、メタン、エタン、エチレン、アセチレン、プロピレン等の飽和又は不飽和鎖式炭化水素；トルエン、キシレン、スチレン、クロルベンゼン、ピリジン、ジビニルベンゼン等の芳香族化合物、アクリロニトリル、プロピオニトリル、フェニルアミン、アンモニア等の含窒素化合物、テトラメチルシラン、エチレンシロキサン、ヘキサメチルシロキサン、トリクロロメチルシラン、テトラアルキルシリコーン等の含ケイ素化合物；その他メチルクロライド、テトラフルオロエチレン、メチルアルコール、エチルアルコール、4フッ化チタン、空気、天然ガス、4塩化チタン、2塩化チタン、テトラエチルスズ、テトラエチルゲルマニウムなども用いられる。

上記したモノマーのなかでも芳香族、含窒素($>NH$ 、 $-NH_2$ 、 $-CN$)、含ケイ素、オレフィン性不飽和化合物等は重合が容易であり、また緻密で強固な皮膜を与えるという点で特に好ましく用いられる。

一般に優れた性質の重合体膜を得るためには、 $1\text{Torr} \sim 10^{-3}\text{Torr}$ というような比較的低圧で、モノマーを比較的高流速で流しながら、比較的に低出力で重合を進めるのがよい。しかし、これら条件は一般に重合時間を長くする方向で作用するのでモノマーの重合性に応じて経済性を加味して条件を決定する必要がある。

巻き取り式装置によれば、各部は一度かならず電極を通過し、膜厚等は各部分どこも同じになるが、誘導式装置では、モノマー密度の均一化等をモノマー導入方法調節などにより工夫する必要がある。一般に基材は、加熱することによりC-C-CまたはC-Si-C-Siのような水素化のないものが得られる。なおプラズマ重合により得られる重合体には、モノマー以外からの元素を取り込んで性質を変化させることができる。たとえば、フッ素、塩素などの比較的腐食性の強い元素を含むモノマーを用いると電極材料の金属(Mgなど)が重合体中に取り込まれることがあり、またプラズマガスとして N_2 を用いれば N_2 が取り込まれる。更にプラズマ重合後、あるいはその後更にプラズマガスで表面処理したのち、空気中に取り出すと、残存するラジカルと空気中の酸素が反応

して酸素が取り込まれる。

このようにして弦基材上に所望の厚さのプラズマ重合体膜を形成する。膜厚としては、 $0.01 \sim 2\mu\text{m}$ 、特に $0.05 \sim 1\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。 $0.01\mu\text{m}$ 以下の膜厚では、金属弦の防錆および変色防止効果が乏しく、また $2.0\mu\text{m}$ を超えると、振動エネルギーの損失による音質の劣化が無視できなくなる。

上述したように、この発明によれば、金属弦基材上に通常の重合法に得られるよりは、一般に架橋度が高く緻密なプラズマ重合体の薄膜を形成することにより、通常の塗装法による塗膜を形成する場合のような音質の劣化を伴うことなく、発錆および変色性の少ない金属弦が提供される。しかも、その重合体膜の形成は、密閉雰囲気中でプラズマ重合により行われるため、作業性がよく且つ環境の悪化を招かない等の利点も有する。

以下、この発明を実施例により更に具体的に説明する。

例

第1図aに示すような容量型プラズマ重合反応装置を用いて、各種金属弦上に重合体膜を形成した。

金属弦としては、径 1.075mm の炭素鋼芯線に、 1.00mm の真ちゆう巻線(ギター用)、AgメッキCu巻線(ギター用)およびCu巻線(ピアノ用)をそれぞれ施した3種の巻線(長さ 150mm)を用いた。

まずベルジャー1a内に上記金属弦を垂下させ、各1本毎が弦軸を中心に自転しつつ、全体弦が公転するように装置し、保持したのち、系内を減圧し、Arガスをを用いて 50mA 、 0.2Torr の条件でプラズマスバツタリングを行った。次いでモノマーとしてテトラメチルシランを、下記の流量、

ギター用真ちゆう巻き弦の場合

$3.57(\text{cc})(\text{STP})/\text{分}$

ギター用AgメッキCu巻き弦の場合

$3.82(\text{cc})(\text{STP})/\text{分}$

ピアノ用Cu巻き弦の場合

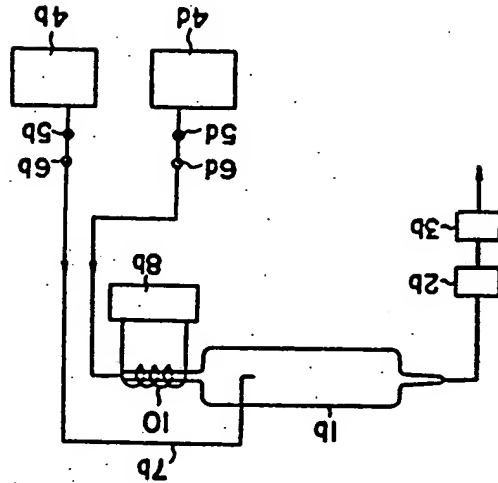
$3.94(\text{cc})(\text{STP})/\text{分}$

で流しながら、圧力 0.2Torr 、励起電源周波数 20KHz 、出力 70mA の条件で30分間のプラズマ重合を行い、約 $1\mu\text{m}$ の膜厚の重合体膜を得た。

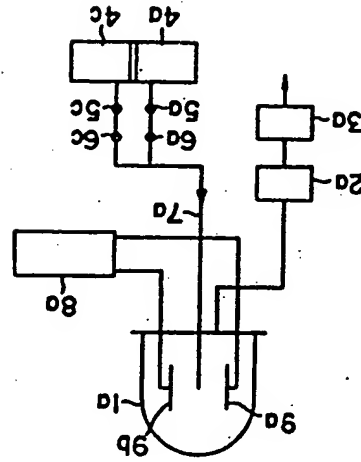
いられるフラスコ重合反応装置の例を示す模式図である。

- 1a~1d……反応器、2a、2b……拡散ポ
ツフ、3a、3b……ロータリーボソフ、4a、
4b……モノマー供給源、4c、4d……フラス
コガス供給源、5a~5d……ストツバルフ、
6a~6d……ロータリーバルフ、7a、7b……
モノマー供給配管、8a、8b……高周波電
源、9a、9c、9d……内部対向電極、10……
誘導コイル、11……弦基材、12……真空配
管、13……電極端子、14……真空計配管。

第1図(b)

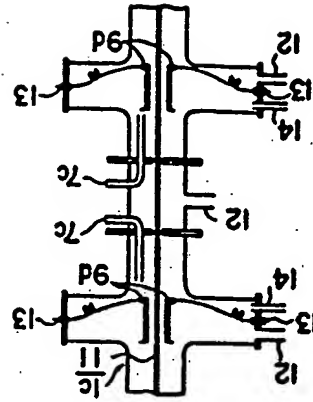


第1図(a)



上記のようにして得られた弦について人工汗試
験、酸化試験、塩水噴霧試験、耐湿試験を行つた
ところ、いずれの試験に対しても実用上問題のな
い耐食性が得られ、音質の劣化も認められなかつ
た。
これに対し、上記金属弦に従来の浸漬法に
より5μmのメラミン樹脂塗膜を形成した場合に
は、耐食性は上記のフラスコ重合体膜を形成した
ものと同等であつたが、音質の劣化が認められ
た。
図面の簡単な説明
第1図aないしdは、それぞれ、この発明で用

第1図(c)



第1図(d)

